

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-122283

(43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/033
G03F 7/039
H01L 21/027
// C08F 12/22
C08F 16/14
C08F 18/04
C08F 20/26

(21)Application number : 10-287660

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 09.10.1998

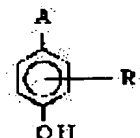
(72)Inventor : OSHIDA ATSUSHI
KUMADA TERUHIKO
FUJINO ATSUKO

(54) RESIST MATERIAL, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION USING THE MATERIAL, AND METHOD FOR USING THE COMPOSITION FOR PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce a rechet pattern in the case of forming a fine pattern by (co) polymerizing monomers containing specified compds. to form a pattern.

SOLUTION: A pattern is formed by (co)polymn. of monomers containing at least one kind of compd. selected from the group consisting of compds. expressed by the formula. In the formula, R1 is hydrogen atom, a 1-10C alkoxy group, carboxyl group, halogen atom, -SR3 or 6-20C aromatic group, wherein R3 is hydrogen atom or a 1-5C hydrocarbon group, A is CH2=C(R2)-COO-(CH2)n-, CH2=C(R2)-O-CO-(CH2)n-, CH2=CH-O-(CH2)n or the like, wherein R2 is hydrogen atom, a 1-4C hydrocarbon group, -CN or halogen atom, and n is an integer 1 to 10. Or, the pattern is formed by (co)polymn. of one kind of the compds. expressed by the formula by 1 to 100 mol% and monomers copolymerizable with the compds. of the formula by 0 to 99 mol%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-122283

(P2000-122283A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

| | | | |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
| G 0 3 F 7/033 | | C 0 3 F 7/033 | 2 H 0 2 j |
| | 7/039 | | 6 0 1 4 J 1 0 0 |
| H 0 1 L 21/027 | 6 0 1 | C 0 8 F 12/22 | |
| // C 0 8 F 12/22 | | 16/14 | |
| 16/14 | | 18/04 | |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-287660

(22) 出願日 平成10年10月9日 (1998. 10. 9)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 押田 敦史

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 熊田 輝彦

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト用材料、該材料を用いた感光性樹脂組成物および該組成物を半導体装置の製造に使用する
方法

(57) 【要約】

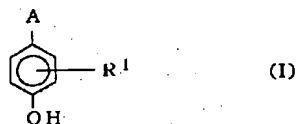
【課題】 微細パターンにおけるパターンのがたつきが低減される感光性レジスト用材料、該材料を用いた感光性樹脂組成物および該組成物を半導体装置の製造に使用する方法を開発する。

【解決手段】 パターン生成の際に生じるエッジのがたつきを自己再配列によって抑制することのできるレジスト用材料を用いる。

【特許請求の範囲】

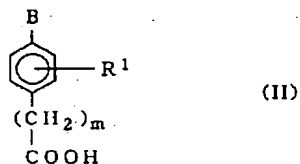
【請求項1】 一般式(I)：

【化1】



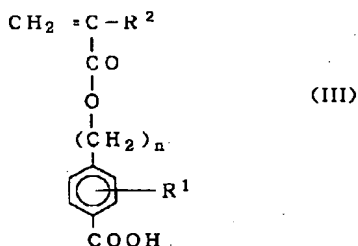
(式中、R¹は水素原子、炭素数1～4の炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、-SR³、炭素数6～20の芳香族基、ただしR³は、水素原子、炭素数1～5の炭化水素基、Aは、CH₂=C(R²)-COO-(CH₂)ₙ-、CH₂=C(R²)-O-CO-(CH₂)ₙ-、CH₂=CH-O-(CH₂)ₙ-、CH₂=C(R²)-COO-(CH₂)ₙ-O-、ただしR²は、水素原子、炭素数1～4の炭化水素基、-CN、ハロゲン原子、nは1～10の整数)で表わされる化合物、一般式(II)：

【化2】



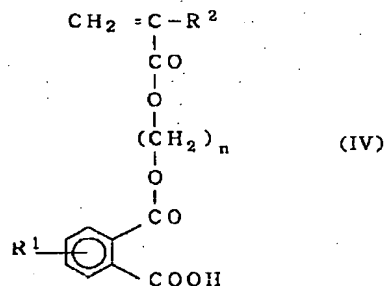
(式中、R¹は前記と同じ、Bは、CH₂=C(R²)-COO-、CH₂=C(R²)-COO-(CH₂)ₙ-、CH₂=C(R²)-O-CO-(CH₂)ₙ-、CH₂=CH-O-CH₂-、CH₂=CH-、mは1～10の整数、ただしR²、nは前記と同じ)で表わされる化合物、一般式(III)：

【化3】



(式中、R¹、R²、nは前記と同じ)で表わされる化合物および一般式(IV)：

【化4】



(式中、R¹、R²、nは前記と同じ)で表わされる化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む単量体を(共)重合させてなるアルカリ可溶性レジスト用材料。

【請求項2】 一般式(I)～(IV)で表わされる化合物のうちの少なくとも1種1～100モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物と共重合性を有する単量体0～99モル%とを(共)重合させてなる請求項1記載のアルカリ可溶性レジスト用材料。

【請求項3】 一般式(I)～(IV)で表わされる化合物のうちの少なくとも1種20～80モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物と共重合性を有する単量体20～80モル%とを共重合させてなる請求項1記載のアルカリ可溶性レジスト用材料。

【請求項4】 一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む単量体を(共)重合させてなるアルカリ非可溶性レジスト用材料。

【請求項5】 一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物のうちの少なくとも1種1～100モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物と共重合性を有する単量体0～99モル%とを(共)重合させてなる請求項4記載のアルカリ非可溶性レジスト用材料。

【請求項6】 一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物のうちの少なくとも1種20～80モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物と共重合性を有する単量体20～80モル%とを共重合させてなる請求項4記載のアルカリ非可溶性レジスト用材料。

【請求項7】 一般式(I)～(IV)で表わされる化合物のうちの少なくとも1種10～90モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物と共重合性を有し、酸により分解してフェノール性水酸基またはカルボキシル基を生ずる酸不安定基を有する単量体10～90モル

%とを共重合させてなるアルカリ非可溶性レジスト用材料。

【請求項8】 請求項1、2または3記載のアルカリ可溶性レジスト用材料、請求項4、5、6または7記載のアルカリ非可溶性レジスト用材料および酸発生剤を含有し、アルカリ可溶性レジスト用材料／アルカリ非可溶性レジスト用材料が、重量比で0/100～90/10である感光性樹脂組成物。

【請求項9】 レジスト用材料／酸発生剤が、重量比で90/10～99.9/0.1である請求項8記載の感光性樹脂組成物。

【請求項10】 半導体装置を製造する際に、感光性樹脂組成物を使用して半導体基板上に膜を設け、前記感光性樹脂組成物膜に光または放射線をパターン露光し、ついで露光後の感光性樹脂組成物膜を現像処理する半導体装置の製造に請求項8または9記載の感光性樹脂組成物を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超LSIなどの半導体デバイスの微細パターンを形成するために使用される、たとえば放射線感応性レジストやプリント板などのパターン形成用材料などに使用されるレジスト用材料、該材料を用いた感光性樹脂組成物および該感光性樹脂組成物を半導体装置の製造に使用する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスの高集積化が求められているなか、微細加工技術の開発が進められている。微細パターン形成の実現のために、紫外光、X線あるいは電子線などによる露光方法が提案されている。これらの露光方法を用いることにより、0.2ミクロンレベルのパターン形成を目指している。

【0003】 従来、光リソグラフィー用のレジストとしてノボラック樹脂とナフトキノンジアジドからなるレジストや、ターシャリー（以下、tert-という）ブトキシカルボニルオキシスチレンを重合成分として含む重合体と酸発生剤とからなるレジストが用いられている。前記レジストではノボラック樹脂あるいはポリスチレン誘導体などの高分子化合物が母剤として用いられている。これらの高分子化合物はモノマーと呼ばれる低分子量化合物を重合させることにより得られており、モノマーあるいはそれが反応した単位が繰り返された線状構造になっている。

【0004】 しかし、これら従来から用いられている高分子化合物を母剤として用いるレジストでは、母剤分子が大きいことから、目的とする微細パターンの大きさが小さくなるにつれて、パターンのエッジ部分ががたつきが目立ち、良好なパターン形成ができなくなるという問題がある。

【0005】 この問題に着目した研究として、ジャパン

・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Japan Journal of Applied Physics) 32巻、6065頁（1993年発行）に、母剤となる樹脂の分子量を小さくしたり、分子量分布を調整することにより、前記問題を解決しようと検討が行なわれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 前記方法では、パターンエッジのがたつきがわずかながら改善されているものの、樹脂の分子量や分子量分布の調整だけでは線状高分子の化合物間での絡み合いが多く、問題の根本的な解決には至っていない。

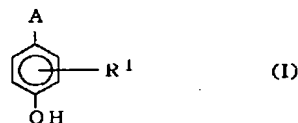
【0007】 本発明は前記のごとき課題を解決するためになされたものであり、微細パターンにおけるパターンのがたつきが低減されるレジスト用材料、該材料を用いた感光性樹脂組成物および該組成物を半導体装置の製造に使用する方法を開発することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明にかかわる請求項1は、一般式（I）：

【0009】

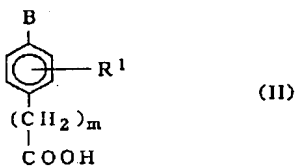
【化5】



【0010】（式中、R¹は水素原子、炭素数1～4の炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、-SR³、炭素数6～20の芳香族基、ただしR³は、水素原子、炭素数1～5の炭化水素基、Aは、CH₂=C(R²)-COO-(CH₂)ₙ-、CH₂=C(R²)-O-CO-(CH₂)ₙ-、CH₂=CH-O-(CH₂)ₙ-、CH₂=C(R²)-COO-(CH₂)ₙ-O-、ただしR²は、水素原子、炭素数1～4の炭化水素基、-CN、ハロゲン原子、nは1～10の整数）で表わされる化合物、一般式（II）：

【0011】

【化6】

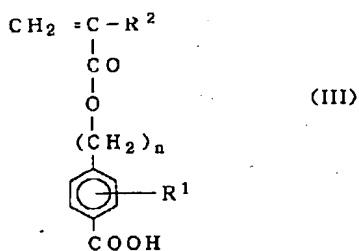


【0012】（式中、R¹は前記と同じ、Bは、CH₂=C(R²)-COO-、CH₂=C(R²)-COO-(CH₂)ₙ-、CH₂=C(R²)-O-CO-(CH₂)ₙ-、CH₂=CH-O-CH₂-、CH₂=CH-

一、 m は1～10の整数、ただし R^2 、 n は前記と同じで表わされる化合物、一般式(III)：

【0013】

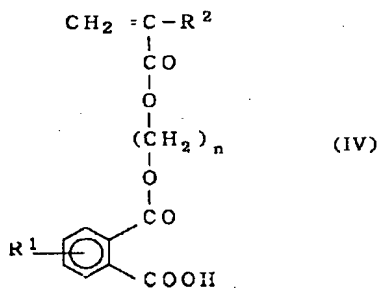
【化7】



【0014】(式中、 R^1 、 R^2 、 n は前記と同じ)で表わされる化合物および一般式(IV)：

【0015】

【化8】



【0016】(式中、 R^1 、 R^2 、 n は前記と同じ)で表わされる化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む単体を(共)重合させてなるアルカリ可溶性レジスト用材料に関するものである。

【0017】本発明にかかわる請求項2は、一般式(I)～(IV)で表わされる化合物のうちの少なくとも1種1～100モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物と共重合性を有する単体0～99モル%とを(共)重合させてなる請求項1記載のアルカリ可溶性レジスト用材料に関するものである。

【0018】本発明にかかわる請求項3は、一般式(I)～(IV)で表わされる化合物のうちの少なくとも1種20～80モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物と共重合性を有する単体20～80モル%とを共重合させてなる請求項1記載のアルカリ可溶性レジスト用材料に関するものである。

【0019】本発明にかかわる請求項4は、一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む単体を(共)重合させてなるアルカリ非可溶性レジスト用材料に関するものである。

【0020】本発明にかかわる請求項5は、一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカル

ボキシル基が酸不安定基に置換された化合物のうちの少なくとも1種1～100モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物と共重合性を有する単体0～99モル%とを(共)重合させてなる請求項4記載のアルカリ非可溶性レジスト用材料に関するものである。

【0021】本発明にかかわる請求項6は、一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物のうちの少なくとも1種20～80モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物と共重合性を有する単体20～80モル%とを共重合させてなる請求項4記載のアルカリ非可溶性レジスト用材料に関するものである。

【0022】本発明にかかわる請求項7は、一般式(I)～(IV)で表わされる化合物のうちの少なくとも1種10～90モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物と共重合性を有し、酸により分解してフェノール性水酸基またはカルボキシル基を生ずる酸不安定基を有する単体10～90モル%とを共重合させてなるアルカリ非可溶性レジスト用材料に関するものである。

【0023】本発明にかかわる請求項8は、請求項1、2または3記載のアルカリ可溶性レジスト用材料、請求項4、5、6または7記載のアルカリ非可溶性レジスト用材料および酸発生剤を含有し、アルカリ可溶性レジスト用材料／アルカリ非可溶性レジスト用材料が、重量比で0/100～90/10である感光性樹脂組成物に関するものである。

【0024】本発明にかかわる請求項9は、レジスト用材料／酸発生剤が、重量比で90/10～99.9/0.1である請求項8記載の感光性樹脂組成物に関するものである。

【0025】本発明にかかわる請求項10は、半導体装置を製造する際に、感光性樹脂組成物を使用して半導体基板上に膜を設け、前記感光性樹脂組成物膜に光または放射線をパターン露光し、ついで露光後の感光性樹脂組成物膜を現像処理する半導体装置の製造に請求項8または9記載の感光性樹脂組成物を使用する方法に関するものである。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明のレジスト用材料には、アルカリ可溶性レジスト用材料とアルカリ非可能性レジスト用材料の2種がある。

【0027】前記アルカリ可溶性レジスト用材料および前記アルカリ非可溶性レジスト用材料は、後述する特定の化合物を単体として使用するため、感光性樹脂組成物の成分に使用した場合に微細パターンのパターンエッジのたつきが低減されるという効果が得られる。この効果は、該レジスト用材料の自己再配列に起因すると考

えられる。

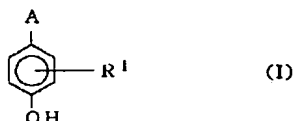
【0028】前記アルカリ可溶性レジスト用材料は、分子中にフェノール性水酸基およびカルボキシル基のうちの少なくとも1種を有し、アルカリ液で洗浄することにより溶解する、具体的には23～25℃の2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で洗浄した場合に厚さ5000オングストロームの膜厚のものが60秒以下で溶解する材料のことである。

【0029】前記アルカリ可溶性レジスト用材料は、これだけで感光性樹脂組成物に使用されるものではなく、後述するアルカリ非可溶性レジスト用材料と併用される。アルカリ可溶性レジスト用材料とアルカリ非可溶性レジスト用材料との混合物を用いて感光性樹脂組成物を製造し、レジストとして使用する場合には、露光前はレジスト全体としてアルカリ非可溶性であったものが、露光によってアルカリ非可溶性レジスト用材料がアルカリ可溶性レジスト用材料に変換される結果、露光部分はレジスト全体としてアルカリ可溶性になる。このとき、アルカリ可溶性レジスト用材料が存在することにより、露光部分と非露光部分とのアルカリ液に対する溶解性の差が大きくなり、レジストパターンが得られる。アルカリ可溶性レジスト用材料は、前記のごとき目的で使用される。

【0030】前記アルカリ可溶性レジスト用材料は、具体的には一般式(I)：

【0031】

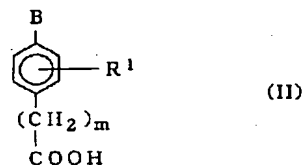
【化9】



【0032】(式中、R¹は水素原子、炭素数1～4の炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、-SR³、炭素数6～20の芳香族基、ただしR³は、水素原子、炭素数1～5の炭化水素基、Aは、CH₂=C(R²)-COO-(CH₂)ₙ-、CH₂=C(R²)-O-CO-(CH₂)ₙ-、CH₂=CH-O-(CH₂)ₙ-、CH₂=C(R²)-COO-(CH₂)ₙ-O-、ただしR²は、水素原子、炭素数1～4の炭化水素基、-CN、ハロゲン原子、nは1～10の整数)で表わされる化合物、一般式(II)：

【0033】

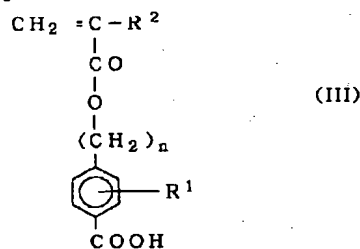
【化10】



【0034】(式中、R¹は前記と同じ、Bは、CH₂=C(R²)-COO-、CH₂=C(R²)-COO-(CH₂)ₙ-、CH₂=C(R²)-O-CO-(CH₂)ₙ-、CH₂=CH-O-CH₂-、CH₂=CH-、mは1～10の整数、ただしR²、nは前記と同じ)で表わされる化合物、一般式(III)：

【0035】

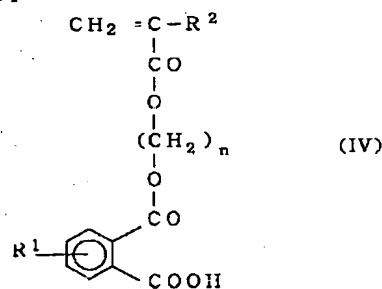
【化11】



【0036】(式中、R¹、R²、nは前記と同じ)で表わされる化合物および一般式(IV)：

【0037】

【化12】



【0038】(式中、R¹、R²、nは前記と同じ)で表わされる化合物よりなる群(以下、化合物群(a)ともいう)からえられた少なくとも1種を含む単量体(以下、単量体(Z)ともいう)を(共)重合させてなるアルカリ可溶性レジスト用材料である。

【0039】単量体(Z)には、化合物群(a)に属する化合物以外に、化合物群(a)に属する化合物と共重合性を有する単量体(以下、単量体(x)ともいう)が含まれていてもよい。

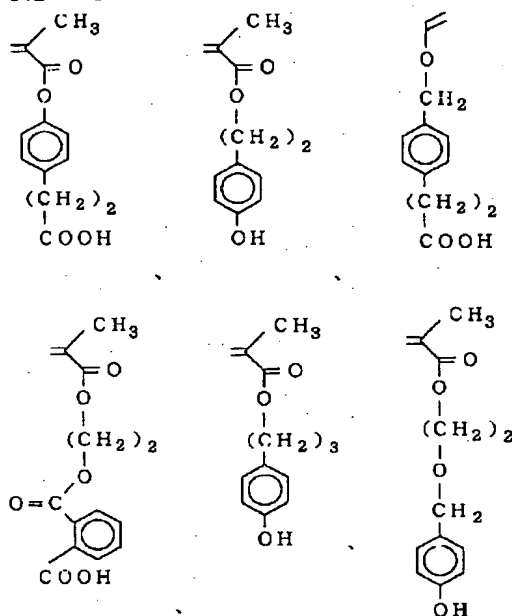
【0040】前記アルカリ可溶性レジスト用材料としては、アルカリ可溶性、パターンエッジのがたつきの低減、経済性などの点から、化合物群(a)からえられた少なくとも1種1～100モル%、さらには20～80モル%と、単量体(x)0～99モル%、さらには2

0～80モル%とを(共)重合させたものが好ましい。

【0041】化合物群(a)に属する化合物の好ましい具体例としては、たとえば

【0042】

【化13】

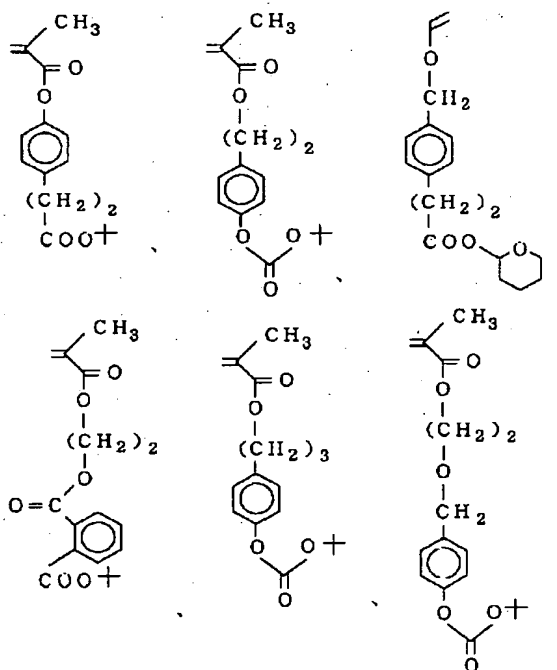


【0043】などの化合物（以下、化合物群（c）ともいう）があげられる。

【0044】また、単量体 (x) としては、たとえば化合物群 (a) に属する化合物のフェノール性水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物よりなる群 (以下、化合物群 (b) ともいう) に属する化合物、ヒドロキシスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、p-ヨードスチレン、tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、tert-ブチルオキシスチレン、テトラヒドロピラニルオキシスチレン、トリメチルシリルオキシスチレン、カルボキシベンジルビニルエーテルなどの芳香族系ビニル化合物、アクリル酸、アクリル酸-tert-ブチルエステル、メタクリル酸、メタクリル酸-tert-ブチルエステル、メタクリル酸エトキシエチルエステル、メタクリル酸テトラヒドロピラニルエステルなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのうちではパターンエッジのがたつきを効果的に低減し得るなどの点から、化合物群 (b) に属する

【0045】

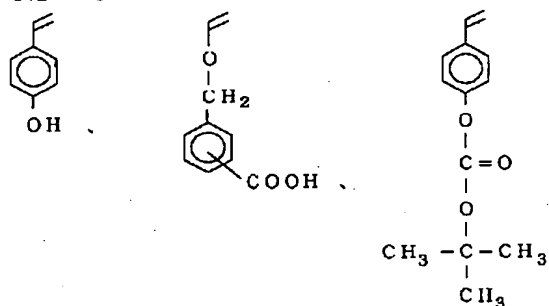
【化14】



【0046】などの化合物（以下、化合物群（d）ともいう）、

【0047】

【化15】



【0048】などの化合物が好ましい。

【0049】なお、単量体(x)に属する化合物中の酸不安定基は酸により効果的に分解されて、アルカリ可溶性となる。

【0050】前記酸不安定基としては、たとえばtert-ブチルエーテル基、tert-アミルエーテル基、トリメチルシリルエーテル基、tert-ブチルジメチルシリルエーテル基、テトラヒドロピラニルエーテル基、テトラヒドロフラニルエーテル基、メトキシエチルエーテル基、エトキシエチルエーテル基、プロポキシエチルエーテル基、ブトキシエチルエーテル基、メトキシプロピルエーテル基、エトキシプロピルエーテル基、tert-ブチルエステル基、tert-アミルエステル基、トリメチルシリルエステル基、tert-ブチルジ

メチルシリルエステル基、テトラヒドロピラニルエステル基、テトラヒドロフラニルエステル基、メトキシエチルエステル基、エトキシエチルエステル基、プロポキシエチルエステル基、ブトキシエチルエステル基、メトキシプロピルエステル基、エトキシプロピルエステル基、tert-ブトキシカルボニルエーテル基、tert-アミルオキシカルボニルエーテル基などがあげられるがこれらに限定されない。これらのうちでは、tert-ブチルエステル基、tert-ブトキシカルボニルエーテル基、テトラヒドロピラニルエステル基などが好ましい。

【0051】前記アルカリ可溶性レジスト用材料を形成する化合物群(a)に属する化合物およびこれらと共重合性を有する4-ヒドロキシスチレンなどのアルカリ可溶性化合物と化合物群(b)に属する化合物などのアルカリ非可溶性化合物との割合は、前者が60~100モル%、さらには70~100モル%、後者が0~40モル%、さらには0~30モル%であるのが、レジスト用材料として適したアルカリ可溶性を有するレジスト用材料が得られる点から好ましい。

【0052】また、前記アルカリ可溶性レジスト用材料を形成する化合物群(a)に属する化合物および化合物群(b)に属する化合物と、その他のこれらと共重合性を有する化合物との割合は、前者が1~100モル%、さらには10~100モル%、後者が0~99モル%、さらには0~90モル%であるのが、パターンエッジのがたつきが改善され、微細パターンにおけるパターンのがたつきが低減されるという効果が得られるレジスト用材料が得られる点から好ましい。

【0053】前記アルカリ可溶性レジスト用材料の重量平均分子量としては、2000~10万、さらには5000~5万であるのが好ましい。重量平均分子量が小さすぎる場合には、現像時にアルカリ非可溶性であるべき部分のアルカリ非可溶性が充分でなくなりやすい。また、大きすぎる場合には、レジスト塗膜形成時の粘度が高くなるため低粘度の組成物として使用しなければならず、また、現像時の解像度が低下しやすい。

【0054】前記アルカリ可溶性レジスト用材料には、化合物群(a)、さらには化合物群(b)に属する化合物からの単位が含まれているため、エッジのシャープなレジストパターンを得ることができる。

【0055】一方、前記アルカリ非可溶性レジスト用材料は、分子中に含まれるフェノール性水酸基およびカルボキシル基の全部または一部が封鎖され、アルカリ液で洗浄しても溶解しなくなった、具体的には23~25℃の2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で洗浄した場合に、20nm/秒以下の溶解性を示す材料のことである。フェノール性水酸基およびカルボキシル基の封鎖を酸不安定基を形成することによって行なった場合、アルカリ非可溶性レジスト用材料お

よび短波長レーザなどの光または電子線やX線などの放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、酸発生剤ともいう)を含む感光性樹脂組成物を製造し、レジストとして使用すると、露光により、アルカリ非可溶性レジスト用材料がアルカリ可溶性レジスト用材料に変換し、露光部分がアルカリ可溶性になり、現像することによってレジストパターンが得られる。前記感光性樹脂組成物に、さらに前述のアルカリ可溶性レジスト用材料を加えてパターン精度を向上させるなどしてもよいことは前述のとおりである。

【0056】前記アルカリ非可溶性レジスト用材料は、具体的には化合物群(b)からえらばれた1種以上を含む単量体(以下、単量体(Y)ともいう)を重合させるアルカリ非可溶性レジスト用材料、および化合物群(a)からえらばれた少なくとも1種10~90モル%と化合物群(a)と共重合性を有し、酸により分解してフェノール性水酸基またはカルボキシル基を生ずる酸不安定基を有する単量体(以下、単量体(x')ともいう)10~90モル%とを共重合させてなるアルカリ非可溶性レジスト用材料である。

【0057】単量体(Y)には、化合物群(b)に属する化合物以外に、化合物群(b)に属する化合物と共重合性を有する単量体(以下、単量体(y)ともいう)が含まれていてもよい。

【0058】前記アルカリ非可溶性レジスト用材料としては、アルカリ非可溶性、パターンエッジのがたつきの低減、経済性などの点から化合物群(b)からえらばれた少なくとも1種1~100モル%、さらには5~95モル%、とくには20~80モル%と、単量体(y)0~99モル%、さらには5~95モル%、とくには20~80モル%とを(共)重合させたもの、および化合物群(a)のうちの少なくとも1種10~90モル%、さらには20~80モル%と、単量体(x')からえらばれた少なくとも1種10~90モル%、さらには20~80モル%とを共重合させてなるアルカリ非可溶性レジスト用材料が好ましい。

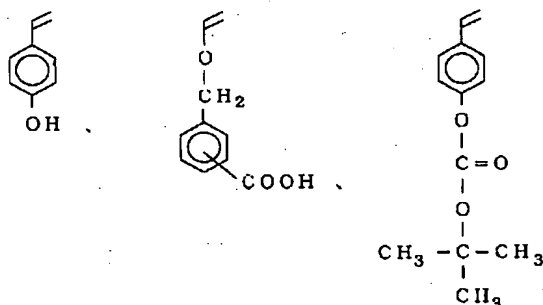
【0059】化合物群(b)に属する化合物の好ましい具体例としては、たとえば化合物群(d)に属する化合物などがあげられる。

【0060】単量体(y)としては、たとえば化合物群(a)に属する化合物、ヒドロキシスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、p-ヨードスチレン、tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、tert-ブチルオキシスチレン、テトラヒドロピラニルオキシスチレン、トリメチルシリルオキシスチレン、カルボキシベンジルビニルエーテルなどの芳香族系ビニル化合物、アクリル酸、アクリル酸-tert-ブチルエステル、メタクリル酸、メタクリル酸-tert-ブチルエステル、メタ

クリル酸エトキシエチルエステル、メタクリル酸テトラヒドロピラニルエステルなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのうちではパターンエッジのがたつきを効果的に低減し得るなどの点から、化合物群(c)に属する化合物、

【0061】

【化16】



【0062】などが好ましい。

【0063】また、単量体(x')としては、化合物群(b)に属する化合物、前記芳香族系ビニル化合物のフェノール性水酸基やカルボキシル基が酸不安定基で置換されたものなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらのうちでは性能のすぐれたレジスト用材料を得ることができるなどの点から、tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンなどが好ましい。

【0064】前記アルカリ非可溶性レジスト用材料を形成する化合物群(b)に属する化合物およびこれらと共重合性を有する前記芳香族系ビニル化合物のフェノール性水酸基やカルボキシル基が酸不安定基で置換されたものなどのアルカリ非可溶性化合物と、化合物群(a)に属する化合物や4-ヒドロシスチレンなどのアルカリ可溶性化合物との割合は、前者が10~100モル%、さらには20~80モル%、後者が0~90モル%、さらには20~80モル%であるのが、レジスト用材料として適したアルカリ非可溶性を有するレジスト用材料が得られる点から好ましい。

【0065】また、前記アルカリ非可溶性レジスト用材料を形成する化合物群(a)に属する化合物および化合物群(b)に属する化合物と、その他のこれらと共重合性を有する化合物との割合は、前者が1~100モル%、さらには10~100モル%、後者が0~99モル%、さらには0~90モル%であるのが、パターンエッジのがたつきが改善され、微細パターンにおけるパターンのがたつきが低減されるという効果が得られるレジスト用材料が得られる点から好ましい。

【0066】前記アルカリ非可溶性レジスト用材料の重量平均分子量としては、2000~10万、さらには5000~5万であるのが好ましい。重量平均分子量が小

さすぎる場合には、現像時にアルカリ非可溶性であるべき部分のアルカリ非可溶性が充分でなくなりやすい。また、大きすぎる場合には、レジスト塗膜形成時の粘度が高くなるため低粘度の組成物として使用しなければならず、また、現像時の解像度が低下しやすい。

【0067】前記アルカリ非可溶性レジスト用材料には、化合物群(a)または化合物群(b)に属する化合物からの単位が含まれているため、エッジのシャープなレジストパターンを得ることができる。

【0068】前記アルカリ可溶性レジスト用材料および前記アルカリ非可溶性レジスト用材料は、前述のごとく、酸発生剤と組み合わせることによって感光性樹脂組成物として用いられる。

【0069】前記感光性樹脂組成物は、組成物全体としてはアルカリ非可溶性を示すが、アルカリ可溶性材料の割合が多くなりすぎると、組成物全体としてアルカリ非可溶性を示しにくくなるため、アルカリ可溶性レジスト用材料/アルカリ非可溶性レジスト用材料が、重量比で0/100~90/10、さらには0/100~80/20であるのが好ましい。

【0070】該組成物から塗膜を形成し、光または放射線を照射することにより、酸発生剤から酸が発生し、発生した酸によりアルカリ非可溶性レジスト用材料中の酸不安定基が分解してアルカリ可溶性基である-OH(フェノール性水酸基)、-COOHなどに変換し、アルカリ可溶性になる。

【0071】前記酸発生剤の使用量が少なすぎると、光または放射線を照射しても充分量の酸が発生せず、露光部を充分にあるアルカリ可溶性にすることができず、パターンニングが行ないにくくなる。一方、酸発生剤の使用量が多すぎると、均一な組成物が得られにくくなり、形成されるパターンの不良率が高くなる。また、光または放射線の照射によって多量の酸が発生し、露光部以外の酸不安定基の分解の制御が行ないにくくなり、得られるパターンの精度が低下しやすくなる。また、酸発生剤の使用量も多くなり、不経済である。

【0072】前記酸発生剤の具体例としては、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレイト、トリフェニルスルホニウムトシレート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルトリフレイト、4-tert-ブチルフェニルジフェニルトシレート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルメタンスルホネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムトリフレイト、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムトシレート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウムメタンスルホネート、トリス(4-メトキシ

フェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフレイト、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムトシレート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムトリフレイト、ジフェニルヨードニウムトシレート、ジフェニルヨードニウムメタンスルホネート、トリフェニルヨードニウムトシレート、4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルヨードニウムトリフレイト、4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルヨードニウムトシレート、4,4'-ジ-tert-ブチルジフェニルヨードニウムメタンスルホネート、4,4'-ジメチルジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4,4'-ジメチルジフェニルヨードニウムトリフレイト、4,4'-ジメチルジフェニルヨードニウムトシレート、4,4'-ジメチルジフェニルヨードニウムメタンスルホネート、3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウムトリフレイト、3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウムトシレート、3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウムメタンスルホネート、ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニルヘキサフルオロアンチモネート、ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニルトリフレイト、ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニルトシレート、ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニルメタンスルホネート、ジメチルヒドロキシナフチルヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルヒドロキシナフチルトリフレイト、ジメチルヒドロキシナフチルトシレート、ジメチルヒドロキシナフチルメタンスルホネート、ヒドロキシコハク酸イミドのトリフルオロメタンスルホン酸エステル、ヒドロキシコハク酸イミドのトリメタンスルホン酸エステル、ヒドロキシコハク酸イミドのトルエンスルホン酸エステル、ヒドロキシシクロヘキサジカルボン酸イミドのトリフルオロメタンスルホン酸エステル、ヒドロキシシクロヘキサジカルボン酸イミドのトリメタンスルホン酸エステル、ヒドロキシシクロヘキサジカルボン酸イミドのトルエンスルホン酸エステル、ヒドロキシノルボルネンジカルボン酸イミドのトリフルオロメタンスルホン酸エステル、ヒドロキシノルボルネンジカルボン酸イミドのトルエンスルホン酸エステルなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらのうちではトリフェニルスルホニウムトリフレイト、ジフェニルヨードニウムトシレート、ジフェニルヨードニウムトリフレイト、トリフェニルヨードニウムトシレートが入

手が容易で量子効率が高くなるなどの点から好ましい。

【0073】前記感光性樹脂組成物は、レジスト用材料／酸発生剤が、重量比で90/10～99.9/0.

1、さらには95/5～99.5/0.5であるのが適当である。レジスト用材料が99.9重量%をこえる場合には、パターンニングが行ないにくくなる傾向が生じ、90.0重量%未満の場合には、均一な相溶性が得られにくくなるので、形成するパターンの不良が発生しやすくなる。また、酸発生剤が0.1重量%未満の場合には、良好なパターンを形成することができなくなり、10重量%をこえた場合には均一な相溶性が得られにくくなるので、形成するパターンの不良が発生しやすくなる。

【0074】前述のごとき感光性樹脂組成物は、半導体装置を製造する際に、たとえばシリコンウエハなどの半導体基板上に前記感光性樹脂組成物の膜を設け、該膜に単波長レーザ光などの光または電子線、X線などの放射線をパターン露光し、露光後の感光性樹脂組成物膜を、たとえばアルカリ液などで現像処理することにより半導体装置を製造する方法に使用される。前記感光性樹脂組成物を用いることにより、得られるパターンのエッジ部分のがたつきを抑制できるので超微細なパターン形成が可能となる。

【0075】前記感光性樹脂組成物の膜を設ける際には、溶媒を用いてもよく、粘度の調整などのために5～30重量%、さらには8～20重量%の組成物濃度で使用されるのが一般的である。

【0076】前記溶媒としては、混合する成分を速やかに溶解し、かつそれらと反応しないものであるならば何でも使用できる。たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酪酸エチル、2-ヘプタノン、ジグライム、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、γ-ブチロラクトン、酪酸イソアミル、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどが一般的である。好ましくは沸点が100～220℃の範囲である溶媒が適当である。沸点がこれより低いものでは塗布したときにムラができやすく、沸点がこれより高いものでは溶媒の乾燥が容易ではない。

【0077】前記感光性樹脂組成物を、半導体基板上に塗布して膜を形成する際に、プリベイクを行ない、光またはX線あるいは電子線などの放射線を照射したのち、80～170℃程度の加熱を30秒～10分間行ない、ついで現像液でレジストの現像を行なってパターン形成を行なうことができる。

【0078】前記現像液としては、アルカリ性水溶液を

用いることができる。

【0079】前記アルカリ性水溶液としては、たとえばアンモニア、トリエチルアミン、ジメチルアミノメタノール、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、コリンなどの水溶液やこれら水溶液の混合物を用いることができる。

【0080】

【実施例】以下に、本発明を具体的な実施例をあげて説明するが、本発明はこれらだけに限定されるものではない。

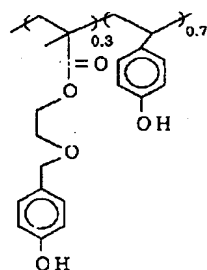
【0081】なお、以下の各実施例で用いた樹脂(1)～(10)は、いずれも重量平均分子量が15000のものをを用いた。また、以下に示す樹脂(1)～(10)の構造式中の数値は、ランダム共重合させた樹脂(1)～(10)の原料単量体のモル比を表わす。

【0082】実施例1

樹脂(1)：

【0083】

【化17】



【0084】(アルカリ可溶性レジスト用材料) 4.85gとトリフェニルスルホニウムトリフレイト(酸発生剤) 0.15gとからなる感光性樹脂組成物をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて12重量%溶液とし、0.2ミクロンのメンブランフィルターでろ過して感光性樹脂組成物溶液を調製した。この溶液をヘキサメチルジシラザンで密着性強化したシリコンウェハ上に塗布して0.5ミクロン厚のパターン形成材料膜を得た。この膜を100℃のホットプレート上で1分間加熱した。そののち、23～25℃、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間浸漬し、現像と同じ操作を行なったところ、膜は完全に溶解した。

【0085】実施例2

表1に示す樹脂(2)(アルカリ非可溶性レジスト用材料) 4.85gとトリフェニルスルホニウムトリフレイト(酸発生剤) 0.15gとからなる感光性樹脂組成物をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて12重量%溶液とし、0.2ミクロンのメンブランフィルターでろ過して感光性樹脂組成物溶液を調製した。この溶液をヘキサメチルジシラザンで密着性強化したシリコンウェハ上に塗布して0.5ミクロン厚のパターン形成材料膜を得た。この膜に加速電圧50keVの電子線を10 μ C/cm²照射し、これを100℃のホットプレート上で1分間加熱した。そののち、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像を行なった。その結果、120nmのラインアンドスペースパターンが形状よく解像された。このレジストのラインアンドスペースパターンの線幅を10点測定し、線幅の最大値と最小値との差(寸法均一性)を求めたところ、10nmであった。結果を表1に示す。

【0086】ひきつづきエッチングにより加工することでシリコン酸化膜を0.12ミクロンのパターンに形成することができ、半導体装置を製造することができた。

【0087】比較例1

実施例2の樹脂(2)のかわりに25モル%の水酸基がtert-ブトキシカルボニルエーテル基で置換された4-ヒドロキシスチレンの重合体(アルカリ非可溶性レジスト用材料)を用い、実施例2と同様の方法でパターン形成を行ない、同様の測定を行なった。その結果、解像されたラインアンドスペースパターンは140nmで、線幅の最大値と最小値の差は51nmであり、パターン寸法のばらつきが実施例2の場合よりも劣っていた。

【0088】実施例3～10

表1、表2および表3に示す露光(X線の場合には、波長10ÅのX線を用いた)、樹脂および酸発生剤を用いて、実施例2と同様の方法で感光性樹脂組成物を調製し、実施例2と同様の操作でパターン形成を行ない、同様の測定を行なった。結果を表1、表2および表3に示す。

【0089】表1、表2および表3に示すように、いずれの場合も良好な解像性のパターンが得られ、そのパターンが高い寸法均一性を示した。

【0090】

【表1】

表 1

| 実施例 | 樹脂 | 樹脂の構造 | 成発生剤 | 露光 | ラインアンドスペースパターン (nm) | 寸法均一性 (nm) |
|-----|-----|-------|----------------------------------|-----|------------------------|---------------|
| 2 | (2) | | (トリフェニルスル ホニウムトリフ レイト) | 電子線 | 120 | 10 |
| 3 | (3) | | | X線 | 120 | 10 |
| 4 | (4) | | | X線 | 100 | 8 |

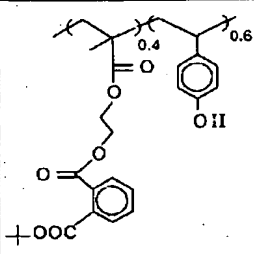
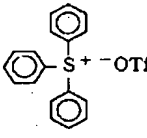
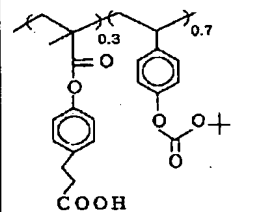
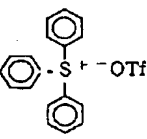
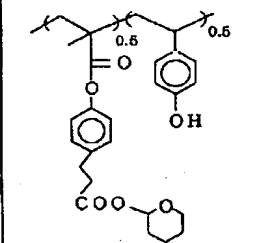
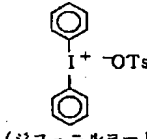
【0091】

【表2】

| 実施例 | 樹脂 | 樹脂の構造 | 酸発生剤 | 露光 | ラインアンドスペースパターン (nm) | 寸法均一性 (nm) |
|-----|-----|-------|--------------------------------|----|------------------------|---------------|
| 5 | (5) | | (ジフェニルオード ニウムトシレー ト) | X線 | 120 | 10 |
| 6 | (6) | | | X線 | 90 | 9 |
| 7 | (7) | | | X線 | 90 | 9 |

【0092】

【表3】

| 実施例 | 樹脂 | 樹脂の構造 | 酸発生剤 | 露光 | ラインアンドスペースパターン (nm) | 寸法均一性 (nm) |
|-----|------|--|--|----|---------------------|------------|
| 8 | (8) |  |  | X線 | 80 | 8 |
| 9 | (9) |  |  | X線 | 100 | 9 |
| 10 | (10) |  |  (ジフェニルヨード ヘキサフルオロ リン酸トリヘキサフル オリン酸) | X線 | 100 | 8 |

【0093】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物に用いられるレジスト用材料は、化合物群 (a) または化合物群 (b) からえられた少なくとも1種を含む単量体からなるため、これらを用いた感光性樹脂組成物が高い解像性とパターンの寸法均一性を達成することができるという効果がある。

【0094】また、本発明にかかわる感光性樹脂組成物を半導体装置の製造に使用する方法では、半導体基板上に前記の感光性樹脂組成物の膜を設ける工程、前記感光性樹脂組成物膜に短波長レーザをパターン露光する工程および露光後の感光性樹脂組成物膜を現像処理する工程を施すことにより、微細パターンの形成が可能で高集積化された半導体装置を得ることができるという効果がある。

【0095】すなわち、本発明にかかわる請求項1によれば、一般式 (I) ~ (IV) で表わされる化合物からえられた少なくとも1種を含む単量体を (共) 重合させてなるアルカリ可溶性レジスト用材料であるため、パターンエッジのがたつきが改善され、微細パターンにおけるパターンののがたつきが低減される。

【0096】本発明にかかわる請求項2によれば、一般

式 (I) ~ (IV) で表わされる化合物のうちの少なくとも1種1~100モル%と一般式 (I) ~ (IV) で表わされる化合物と共重合性を有する単量体0~99モル%とを (共) 重合させてなる請求項1記載のアルカリ可溶性レジスト用材料であるため、微細パターンにおけるパターンののがたつきがさらに低減される。

【0097】本発明にかかわる請求項3によれば、一般式 (I) ~ (IV) で表わされる化合物のうちの少なくとも1種20~80モル%と一般式 (I) ~ (IV) で表わされる化合物と共重合性を有する単量体20~80モル%とを共重合させてなる請求項1記載のアルカリ可溶性レジスト用材料であるため、微細パターンにおけるパターンののがたつきがさらに低減される。

【0098】本発明にかかわる請求項4によれば、一般式 (I) ~ (IV) で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物よりなる群からえられた少なくとも1種を含む単量体を (共) 重合させてなるアルカリ非可溶性レジスト用材料であるため、パターンエッジのがたつきが改善され、微細パターンにおけるパターンののがたつきが低減される。

【0099】本発明にかかわる請求項5によれば、一般式 (I) ~ (IV) で表わされる化合物の水酸基およびカル

ルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物のうちの少なくとも1種1～100モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物と共重合性を有する単量体0～99モル%とを(共)重合させてなる請求項4記載のアルカリ非可溶性レジスト用材料であるため、微細パターンにおけるパターンののがたつきがさらに低減される。

【0100】本発明にかかわる請求項6によれば、一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物のうちの少なくとも1種20～80モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物の水酸基およびカルボキシル基が酸不安定基に置換された化合物と共重合性を有する単量体20～80モル%とを共重合させてなる請求項4記載のアルカリ非可溶性レジスト用材料であるため、微細パターンにおけるパターンののがたつきがさらに低減される。

【0101】本発明にかかわる請求項7によれば、一般式(I)～(IV)で表わされる化合物のうちの少なくとも1種10～90モル%と一般式(I)～(IV)で表わされる化合物と共重合性を有し、酸により分解してフェノール性水酸基またはカルボキシル基を生ずる酸不安定基を有する単量体10～90モル%とを共重合させてなるアルカリ非可溶性レジスト用材料であるため、微細パターンにおけるパターンののがたつきがさらに低減される。

る。

【0102】本発明にかかわる請求項8によれば、請求項1、2または3記載のアルカリ可溶性レジスト用材料、請求項4、5、6または7記載のアルカリ非可溶性レジスト用材料および酸発生剤を含有し、アルカリ可溶性レジスト用材料／アルカリ非可溶性レジスト用材料が、重量比で0/100～90/10である感光性樹脂組成物であるため、光や放射線の照射により露光部分に酸が発生してアルカリ非可溶性レジスト用材料がアルカリ可溶性になり、パターンののがたつきが低減されたエッジの鮮明なレジストパターンが得られる。

【0103】本発明にかかわる請求項9によれば、レジスト用材料／酸発生剤が、重量比で90/10～99.9/0.1である請求項8記載の感光性樹脂組成物であるため、エッジの鮮明なレジストパターンがさらに得られやすくなる。

【0104】本発明にかかわる請求項10によれば、半導体装置を製造する際に、感光性樹脂組成物を使用して半導体基板上に膜を設け、前記感光性樹脂組成物膜に光または放射線をパターン露光し、ついて露光後の感光性樹脂組成物膜を現像処理する半導体装置の製造に請求項8または9記載の感光性樹脂組成物を使用する方法であるため、パターンののがたつきが低減された、エッジの鮮明なレジストパターンが得られやすく、性能の優れた半導体装置を製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

C08F 18/04
20/26

F I

C08F 20/26
H01L 21/30

(参考)

502R

(72)発明者 藤野 敦子

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB16 AC01 AC05 AC06 AD03
BE00 BG00 CB14 CB17 CB41
CB43 CB45 CB52
4J100 AB07P AE09P AE09Q AG08P
AL08P AL08Q BA02Q BA03P
BA03Q BA15P BA15Q BA16Q
BA20Q BA22P BA22Q BC43P
BC43Q BC53P CA04 DA38
FA02 JA38 JA46